

УДК 541.49

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ Zn(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ

С.П.Чернова, Л.В.Трубачева
Удмуртский государственный университет
426034, Ижевск, Университетская, 1
chsp@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 5 марта 2005 г.

Методом pH-потенциометрии изучено комплексообразование цинка(II) с иминодиуксусной, нитрилотриуксусной и α -аминокислотами (аминокислоты: глицин, аланин, валин, серин, аспарагиновая кислота). Определены мольный и протонный состав комплексов в двойных системах, области pH их образования. Установлено образование смешанолигандных комплексов в системе Zn(II) – комплексон – аминокислота мольного состава 1:1:1, на основании констант соотношения доказана совместимость комплексонов и аминокислот во внутренней координационной сфере иона цинка. Описано влияние различных факторов на устойчивость образующихся комплексов.

Ключевые слова: Аминокислота, комплексон, pH-потенциометрия, комплекс.

Чернова Светлана Павловна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Удмуртского государственного университета.

Область научных интересов – применение физико-химических методов анализа при исследовании реакций комплексообразования в растворах, метрологическое обеспечение качества количественного химического анализа.

Автор более 20 научных публикаций.

Трубачева Лариса Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Удмуртского государственного университета.

Область научных интересов – физико-химические методы анализа, исследование равновесий реакций комплексообразования в растворах, метрологическое обеспечение аналитических измерений.

Автор более 60 научных публикаций.

Большое практическое значение имеют разнолигандные комплексы биометаллов с аминокислотами и комплексонами. Ион цинка(II) проявляет ярко выраженную тенденцию к образованию комплексных соединений. Являясь биометаллом, он входит в состав таких систем, как металлоферменты. Известно, что цинк(II) способен образовывать разнолигандные комплексы с аминокислотами и низкодентатными лигандами. В качестве последних могут выступать комплексоны, например, иминодиуксусная, нитрилотриуксусная кислоты. Данные о подобного рода соединениях цинка немногочисленны [1-5]. Целью работы являлось pH-потенциометрическое изучение комплексообразования цинка(II) с трех- и четырехдентатными комплексонами в присутствии α -аминокислот, систематизация полученных данных.

Экспериментальная часть

Исследования процессов комплексообразования проводили в водных растворах при постоянной ионной силе 0,1 (NaClO₄, «х.ч.»). В качестве лигандов использованы иминодиуксусная (Ida,

H₂L), нитрилотриуксусная (Nta, H₃L) кислоты («ч.д.а.»), глицин (Gly), аланин (Ala), валин (Val), серин (Ser), аспарагиновая кислота (Asp) («ч»). Аминокислоты перекристаллизовались нами из солянокислых растворов. Процессы комплексообразования изучены методом pH-потенциометрического титрования, основанного на регистрации изменения равновесного потенциала электрода в процессе химической реакции между потенциалоопределяющим в растворе (комплексом) и специально введенным реактивом (NaOH) в качестве титранта. Все измерения выполнялись при температуре (20 ± 2) °С, с использованием поверенного иономера И-130.2М.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены типичные кривые pH-потенциометрического титрования для двойных систем Zn(II) – Gly и Zn(II) – Ida в координатах pH = f(a), где a – степень оттитрованности [6].

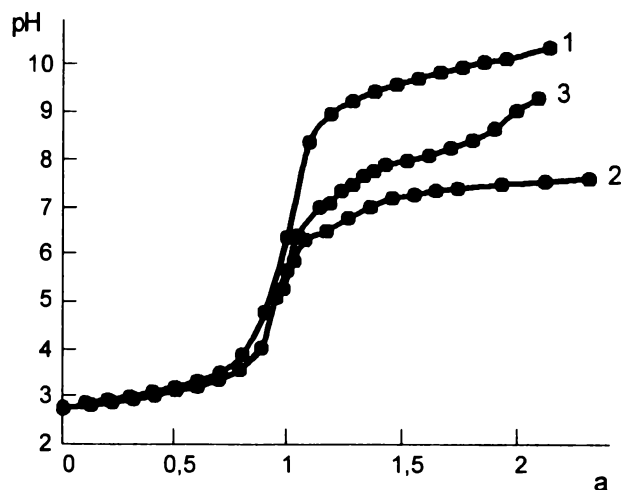


Рис. 1. Кривые pH-потенциометрического титрования:
1 – Gly, C = 2·10⁻³ моль/л; 2 – Zn : Gly = 1 : 1,
C_{Zn} = C_{Gly} = 2·10⁻³ моль/л; 3 – Zn : Gly = 1 : 3,
C_{Zn} = 6,5·10⁻⁴ моль/л, C_{Gly} = 2·10⁻³ моль/л

Во всех изученных системах зафиксировано образование комплексов мольного состава 1:1 и 1:2 (табл. 1). Присоединение второго лиганда протекает ступенчато лишь в системе Zn:Nta (рис. 3). Для образования комплексов ZnA, из-за малой устойчивости образующихся комплексов, необходим избыток лиганда. Так, например, авторами работы [7] использовался четырехкратный избыток валина при определении константы устойчивости комплексов M(Val), где M = Zn(II), Hg(II).

В изученных системах Zn(II) – комплексон в сильно кислой области pH образуется комплекс только Zn с Nta, тогда как с Ida – в слабо кислой

среде (pH > 4,0). Авторы [8,9] приводят сведения об образовании гидрокомплексоната ZnNtaOH²⁻ при pH > 9,0 (потенциометрический метод). Однако в нашей работе установлено образование только ZnIdaOH⁻, логарифм константы устойчивости которого равен 4,96 ± 0,10. Присоединение OH⁻-группы происходит в интервале 8,0 < pH < 9,4 (рис. 2).

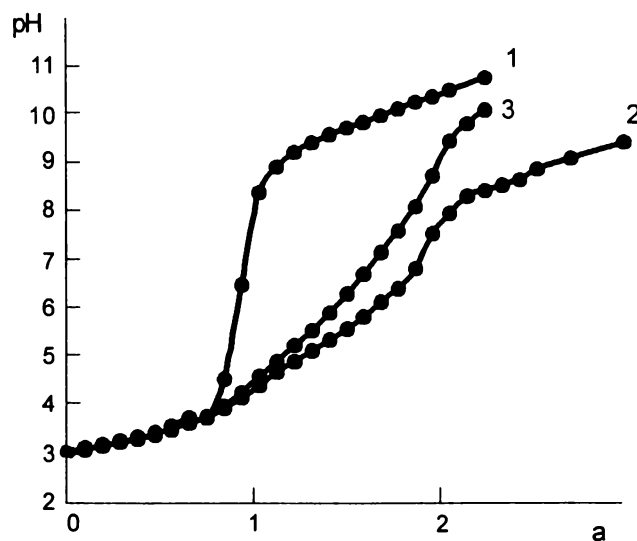


Рис. 2. Кривые pH-потенциометрического титрования:
1 – Ida, C = 2·10⁻³ моль/л; 2 – Zn : Ida = 1 : 1,
C_{Zn} = C_{Ida} = 2·10⁻³ моль/л; 3 – Zn : Ida = 1 : 2, C_{Zn} = 10⁻³ моль/л,
C_{Ida} = 2·10⁻³ моль/л

Таблица 1
Константы устойчивости комплексных соединений
цинка (II)

Лиганд	Состав комплекса	pH образования	lg β	lgK _{ZnA}
Nta	ZnL ⁻	2,5-7,5	14,78 ± 0,07	-
	ZnL ₂ ⁴⁻	8,0-10,2	7,16 ± 0,06	-
Ida	ZnL	4,2-6,5	12,77 ± 0,04	5,61
	ZnL ₂ ²⁻	4,2-6,5	5,40 ± 0,04	-
Gly	ZnA ⁺	5,5-7,0	10,14 ± 0,04	4,74
	ZnA ₂	7,0-8,0	5,20 ± 0,04	-
Ala	ZnA ⁺	5,3-7,1	9,74 ± 0,03	4,54
	ZnA ₂	7,1-8,0	5,03 ± 0,05	-
Val	ZnA ⁺	6,0-7,1	9,60 ± 0,07	4,57
	ZnA ₂	7,1-7,8	4,92 ± 0,06	-
Ser	ZnA ⁺	5,5-7,0	9,20 ± 0,04	4,28
	ZnA ₂	7,0-8,0	5,99 ± 0,04	-
Asp	ZnA	5,4-7,5	11,02 ± 0,06	5,03
	ZnA ₂ ²⁻	7,3-8,4		

В работе [10] указывается, что формирование комплекса ZnAsp начинается при pH = 4,1. Для других аминокислот сведений об областях pH об-

разования нами в литературе не найдено. По нашим данным аминокислотные комплексы состава 1:1 образуются при $\text{pH} = 5,4-7,5$. Образование комплексов мольного состава 1:2 происходит при более высоких значениях pH , чем образование комплексов 1:1.

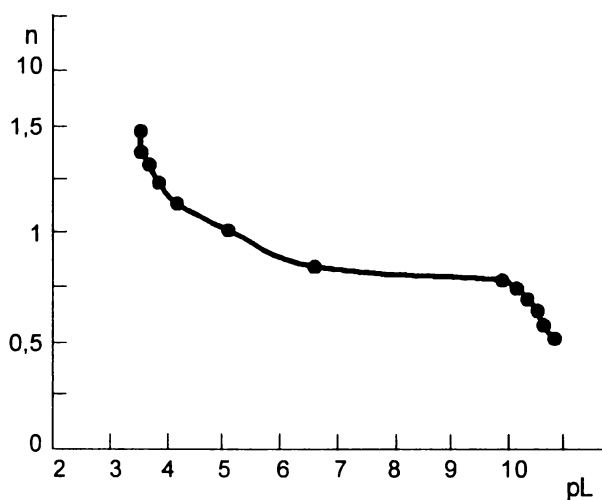


Рис.3. Кривая образования $\text{Zn} : \text{Nta} = 1 : 2$.
 $C_{\text{Zn}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Исследование комплексообразования цинка с комплексонами и аминокислотами позволяет проследить влияние таких факторов, как дентатность лигандов, влияние углеводородного радикала в α -положении по отношению к аминогруппе в молекуле аминокислоты на устойчивость образующихся комплексов.

Известно [11], что в комплексах с ионами цинка (II) состава 1:2 Nta не может реализовать свою максимальную дентатность. Вероятно, каждая молекула Nta образует по три связи с Zn^{2+} . В свою очередь, Ida в комплексе состава 1:2 проявляет максимальную дентатность. Поэтому разница между $\lg b(\text{ZnL}_2)$ уменьшается по сравнению с аналогичной $\lg b$ для ZnL .

По данным [11], устойчивость комплексных соединений зависит от числа циклов, приходящихся на один центральный атом. В связи с увеличением числа замыкающихся пятичленных циклов устойчивость комплексов цинка в ряду таких лигандов, как глицин, Ida, Nta соответственно возрастает. По этой же причине устойчивость комплекса цинка с аспарагиновой кислотой выше, чем с другими аминокислотами.

Природа радикала, находящегося в α -положении по отношению к аминогруппе в молекуле аминокислоты, оказывает влияние на устойчивость аминокислотных комплексов цинка(II). Установлено [12], что основность донорного атома

азота аминогруппы является одним из существенных факторов, влияющих на прочность комплексов. Чем выше основность атома азота ($\text{pK}_{\text{дис.}}$), тем прочнее координационная связь с катионом-акцептором. В ряду радикалов -H, -CH, -CH(CH) основность азота в аминокислотах (Gly, Ala, Val) ослабевает. Наличие OH-группы в молекуле серина ведет к еще большему уменьшению основности атома азота. Результаты, полученные нами в ходе эксперимента (табл. 1), подтверждаются литературными данными [21]. Итак, устойчивость комплексов уменьшается в ряду аминокислот: глицин > аланин > валин > серин. Большая устойчивость комплексов цинка с аспарагиновой кислотой связана также с увеличением числа хелатных циклов.

Исходя из того, что в комплексонах с малодентатными Ida и Nta состава 1:1 Zn(II) является координационно ненасыщенным, можно предположить возможность смешанолигандного комплексообразования при введении в систему дополнительного лиганда – аминокислоты. Данное предположение подтверждается результатами работ [13-20].

В настоящей работе изучены тройные системы Zn(II) – комплексон – аминокислота. Для исследования комплексообразования в тройных системах необходимо определить оптимальные соотношения между металлом и лигандами. Для систем Zn(II) – Nta – аминокислота выбрано соотношение 1:1:2. В то же время в системах $\text{Zn:Ida:аминокислота}$ (1:1:2) возможно протекание различных конкурирующих процессов (константы образующихся комплексов близки). Для их предотвращения в системах $\text{Zn:Ida:аминокислота}$ выбрано соотношение 1:1:1. На рис.4 и 5 представлены кривые pH-потенциометрического титрования тройных систем, из которых видно, что ход кривых титрования смешанных комплексов до определенного значения pH (для соединений ZnNtaA $\text{pH} \sim 7,5-8,0$, для ZnIdaA $\text{pH} \sim 5,0$) аналогичен кривым титрования двойных систем. Следовательно, в этих условиях аминокислоты не присоединяются к комплексонам цинка (II), образующимся при более низких значениях pH. Об этом говорит и тот факт, что кривые 2 в указанных выше областях pH лежат выше кривых 1. В работах [1, 17] при исследовании комплексообразования в системах M(II)-Nta -вторичный лиганд получены аналогичные кривые pH-потенциометрического титрования. Таким образом, на основании экспериментальных и литературных данных можно сделать заключение о том, что аминокислоты не координиру-

ются ионами цинка в той же области значений pH, где образуются комплексы цинка с Nta и Ida.

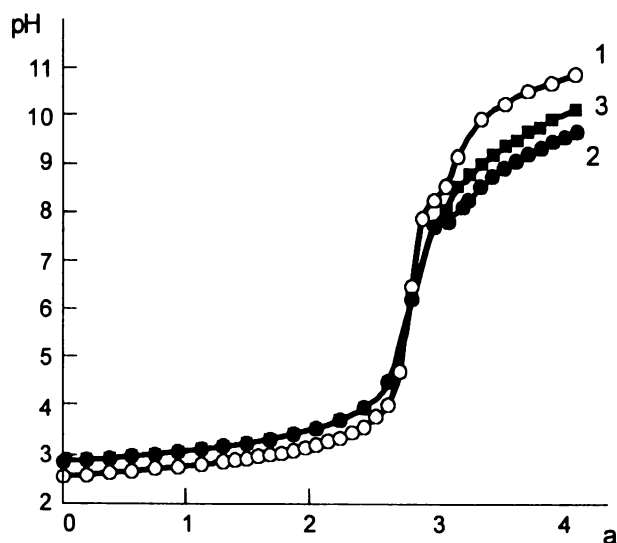


Рис.4. Кривые pH-потенциометрического титрования:
1 – Zn : Nta = 1 : 1, $C_{Zn} = C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2 – Zn : Nta : Gly = 1 : 1 : 2, $C_{Zn} = C_L = 10^{-3}$ моль/л,
 $C_A = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – Zn : Nta : Gly = 1 : 1 : 1,
 $C_{Zn} = C_L = C_A = 10^{-3}$ моль/л

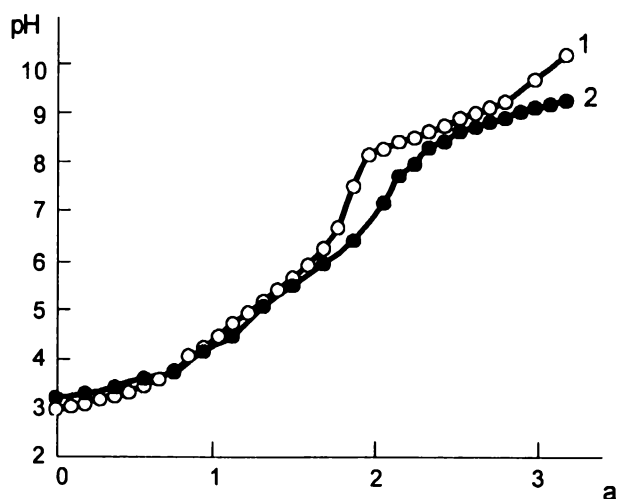


Рис.5. Кривые pH-потенциометрического титрования:
1 – Zn : Ida = 1 : 1, $C_{Zn} = C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2 – Zn : Ida : Gly = 1 : 1 : 1, $C = 10^{-3}$ моль/л

Аминокислоты взаимодействуют с комплексо-
натами цинка при более высоких значениях pH,
при которых они существуют в депротонирован-
ной форме. Присоединение вторичных лигандов
к нитрилтриацетату цинка происходит при pH
> 8,0. С иминодиацетатом цинка аминокислоты
координируются при pH > 6,0.

Системы Zn(II) – комплексон - аспарагиновая
кислота отличаются от систем, в которых вторич-
ными лигандами являются монокарбоновые
аминокислоты (Gly, Ala, Val, Ser). Так, кривая

титрования системы Zn(II) – Ida - Asp (рис. 6)
смещена относительно кривой титрования ком-
плексо-ната, что можно объяснить отщеплением
протона второй карбоксильной группы аспарги-
новой кислоты при pH $\approx 4,0-4,5$.

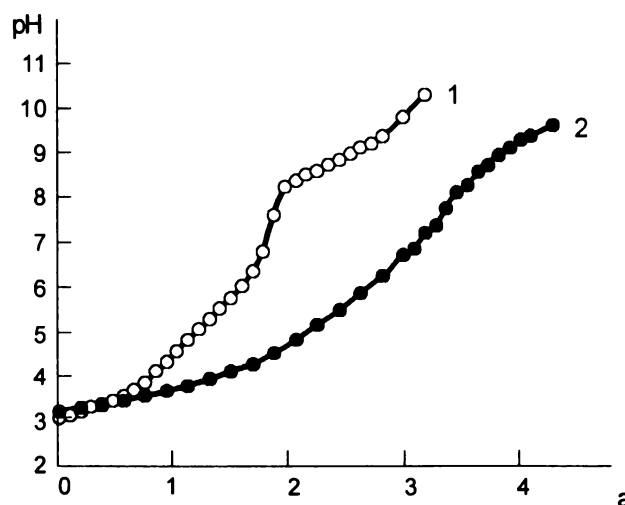


Рис.6. Кривые pH-потенциометрического титрования:
1 – Zn : Ida = 1 : 1, $C_{Zn} = C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2 – Zn : Ida : Asp = 1 : 1 : 1, $C = 10^{-3}$ моль/л

Из анализа кривых титрования тройных сис-
тем можно сделать вывод о протекании ступен-
чатого комплексообразования во всех изученных
системах. В табл. 2 приведены константы устой-
чивости смешанных комплексов цинка (II).

Закономерность в изменении констант устой-
чивости смешанных комплексов такая же, как и
в комплексах цинка с аминокислотами. Несколь-
ко завышенные значения констант устойчивос-
ти смешанолигандных комплексов, в которых
вторичным лигандом является серин, вероятно,
связаны с образованием водородной связи меж-
ду OH-группой серина и комплексоном, способ-
ствующей стабилизации комплекса [21]. Умень-
шение устойчивости в комплексах ZnLA, где A =
Gly, Ala, Val можно объяснить понижением основ-
ности атома азота лигандов. Большая устойчи-
вость комплекса ZnIdaAsp²⁻ обусловлена тем, что
образуется максимальное число хелатных цик-
лов и нет вакантных координационных мест, тог-
да как в соединении ZnNtaAsp³⁻ аспарагиновая
кислота, вероятно, не реализует свою макси-
мальную дентатность, и устойчивость данного
комплекса немного выше комплекса ZnNtaGly²⁻.

Следует заметить, что порядок в изменении
констант устойчивости смешанолигандных ком-
плексов можно связать с областями pH их обра-
зования: чем больше значение константы устой-
чивости комплекса, тем при меньших значениях
pH происходит присоединение вторичного лиган-
да (табл. 2).

Таблица 2

Константы устойчивости смешанных комплексов цинка (II) и константы сопропорционирования ($\lg k_d$)

Первичный лиганд	Вторичный лиганд	pH образования	$\lg K_{ZnLA}^{ZnL^*}$	$\lg \beta_{ZnLA}^{**}$	$\lg k_d$
Nta	Gly	6,5-8,8	$4,32 \pm 0,04$	15,10	2,97
	Ala	7,0-9,1	$3,84 \pm 0,04$	14,62	2,67
	Val	7,3-9,2	$3,53 \pm 0,05$	14,31	2,45
	Ser	7,2-8,9	$3,60 \pm 0,08$	14,38	2,72
	Asp	6,3-8,8	$4,48 \pm 0,10$	15,26	2,69
Ida	Gly	6,9-8,5	$4,79 \pm 0,07$	11,95	0,50
	Ala	7,0-8,5	$4,36 \pm 0,08$	11,52	0,27
	Val	7,2-8,6	$4,03 \pm 0,08$	11,19	0,13
	Ser	7,0-8,6	$4,15 \pm 0,06$	11,31	0,33
	Asp	6,8-8,6	$4,98 \pm 0,08$	12,14	0,25

* K – ступенчатая константа устойчивости

** β – общая константа устойчивости

Совместимость разнородных лигандов в координационной сфере иона металла оценивают при помощи константы сопропорционирования k_d [22]:

$$k_d = \frac{[MLA]}{[ML_2]^{1/2}[MA_2]^{1/2}},$$

которая связана с общими константами устойчивости:

$$\lg k_d = \lg \beta_{MLA} - \frac{1}{2} \lg \beta_{ML_2} - \frac{1}{2} \lg \beta_{MA_2}.$$

Если лиганды L и A совместимы, то смешанолигандный комплекс прочнее, чем однороднолигандные. В этом случае константа сопропорционирования больше единицы. Во всех изученных нами системах, константы сопропорционирования больше единицы (табл. 2). По рассчитанным значениям k_d можно сделать вывод, что чем выше дентатность первичного лиганда, тем больше совместимость разнородных лигандов в координационной сфере иона металла. Так, совместимость аминокислот с Nta выше, чем с Ida.

Смешанные комплексы MIdaA устойчивее соответствующих комплексов MNtaA. Также можно отметить, что константы устойчивости комплексов

металлов (MNta и MIda) значительно отличаются друг от друга, а константы устойчивости смешанных комплексов (MNtaA и MIdaA) различаются в меньшей степени. Вышесказанное, и тот факт, что смешанные комплексы (с одним и тем же первичным лигандом) образуются в растворах с близкими значениями pH, говорит о том, что механизм взаимодействия аминокислот с комплексонатами металлов один и тот же.

Таким образом, в результате проделанной работы изучен процесс комплексообразования в системах Zn(II) – а-аминокислота, Zn(II) – комплексон. Установлено, что в данных системах образуются средние комплексы мольного состава 1:1 и 1:2, а также зафиксировано образование гидроксокомплексоната ZnIdaOH⁻. В системах Zn(II) – комплексон-аминокислота образуются смешанолигандные комплексы мольного состава 1:1:1, и процесс комплексообразования протекает ступенчато. С помощью констант сопропорционирования доказана совместимость моноаминных комплексонатов и аминокислот во внутренней координационной сфере иона цинка. Показано, что совместимость лигандов тем выше, чем больше дентатность первичного лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

- Chidambarm M.V. Studies on mixed amino acid and metal chelates / M.V.Chidambarm, P.K.Bhattacharya // Acta Chimica. 1973. V. 75, № 2. P. 123-128.
- Козловский Е.В. Структурно-термодинамические особенности реакций присоединения моно- и бидентатных лигандов к этилендиаминтетраацетатам Ni(II), Cu(II) и Zn(II) в водном растворе / Е.В.Козловский, А.Я.Фридман // ЖНХ. 1991. Т. 36, В. 6. С. 348-351.
- Mahmoud M.R. Potentiometric studies on the ternary complex systems: M(II)-N-[2-acetamido]-iminodiacetic acid-amino acid / M.R.Mahmoud, H.A.Azab, H.Mansour, A.H.Mohamed // Chem. Ser. 1989. V.29, №4. P.347-350.
- Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине. Киев: Наукова думка, 1991. 511 с.
- Joshi J.D. Mixed ligand complexes of Zn(II) and Cd(II) with iminodiacetic acid as primary ligand and amino acid as secondary ligand // J. Indian Chem. Soc. 1984. V.61,

№3. P.257-258

6. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю.Янсон, Я.К.Путнинь. М.: Высш. школа, 1980. 260 с.
7. Saxena R.S. Physico-chemical studies on the composition and stability constants of Zn(II), Cd(II), Hg(II) D,L-valine complexes / R.S.Saxena, G.L.Sharma // J. Indian Chem. Soc. 1982. V.59. P.635-637.
8. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 531 с.
9. Kumar K. Ternary complexes in solution: complex formation between copper(II), zinc(II), cadmium(II) and ligand of biological importance / K.Kumar, D.Ram Prasad, P.C.Nigam // Monatsh. Chem. 1984. V.115, №6-7. P.731-738.
10. Lomozik L. Complex formation studies on copper(II) and zinc(II) with asparagine and aspartic acid in aqueous solution / L.Lomozik, A.Wojciechowska, M.Jaskolki // Monatsh. Chem. 1983. V.114, №11. P.1185-1188.
11. Дятлова Н.М. Комплексоны / Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, И.Д.Колпакова. М.: Химия, 1970. 417 с.
12. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов. / Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. М.: Химия, 1988. 544 с.
13. Mavani I.P. Studies of mixed ligand complexes of Cr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} / I.P.Mavani, C.R.Jejurkar, P.K.Bhat-tacharya // Indian J. Chem. 1972. V.10. P.742-743.
14. Акбаров А.К. Синтез и исследование координационных соединений некоторых 3d-элементов с витамином «У» и некоторыми α-аминокислотами / А.К.Аkbаров, А.С.Муталибов // Деп. в ВИНТИ 1984, № 684-84. Ташкент. 13 с.
15. Mahmoud M. R. Potentiometric studies on the ternary complex systems: $\text{M(II)} - \text{N-[2-acetamido]-iminodiacetic acid-amino acid}$ / M.R.Mahmoud, H.A.Azab, H.Mansour, A.H.Mohamed // Chem. Ser. 1989. V.29, №4. P.347-350.
16. Frausto I.D. Complexes of uramildiacetic acid and nitrilotriacetic acid with transition metals and glycine / I.D.Frausto, M.Da Silva, T.Canadida // J. Inorg. Chem. 1981. V.43, № 1. P. 213-220.
17. Ростунов Ю.В. Смешанные соединения нитрилтриацетатов и этилендиаминтетраацетатов никеля и цинка с гидрохиноном / Ю.В.Ростунов, Н.Н.Барханова, А.Я.Фридман // Коорд. химия. 1989. Т.15, В.4. С.519-524.
18. Joshi J.D. Mixed ligand complexes of Zn(II) and Cd(II) with iminodiacetic acid as primary ligand and amino acid as secondary ligand. // J. Indian Chem. Soc. 1984. V.61, №3. P.257-258.
19. Matsuda K. Stability constants of mixed ligand Zn(II) complexes containing ATP and L-amino acids in aqueous solution / K.Matsuda, Ch.Kanai, M.Takanara // Chem. Soc. Japan. 1985. № 4. P. 698-707.
20. Reddy G. Formation constants of ternary complexes of some divalent metal ions / G. Reddy, S. Sotyanarayana, V. Reddy // Indian J. Chem. 1989. V.28, № 4. P.337-339.
21. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика: Пер. с англ. / Ф.Умланд, А.Янсен, Д.Тириг, Г.Вюнш. М.: Мир, 1975. 536 с.
22. Фридман Я.Г. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Я.Г.Фридман, М.Г.Левина, Н.В.Долгашова, Н.В.Данилова и др. Фрунзе. Илим, 1971. 180 с.

* * * * *

THE POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF Zn(II) BEHAVIOUR IN THE SOLUTIONS OF AMINO ACIDS AND KOMPLEXONES

S.P.Chernova, L.V.Trubacheva

The formation of zinc(II) complexes with iminodiacetic, nitrilotriacetic and amino acids has been investigated using the method of a pH-potentiometry. The following amino acids were used: glycine, alanine, valine, serine, aspartic acid. The molar and proton composition of complexes in double systems, pH interval of their formation is found. The formation of mixed ligand 1:1:1 complexes in the system Zn(II) – complexone – amino acid was determined. Compatibility complexones and amino acids in interior of Zn(II) coordination sphere is proved. The influence of the various factors on stability of the complexes is described.

Keywords: amino acid, complexone, pH-potentiometry, complex.